

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

L17 ANSWER 9 OF 11 CAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1992:91126 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 116:91126
 TITLE: Hair preparations for temporary hair
 dyeing
 INVENTOR(S): Narasaki, Kanji; Kawaguchi, Shigeoki; Matsumoto,
 Yoshio
 PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 03220114	A2	19910927	JP 90-13958	19900124
JP 2848889	B2	19990120		

AB The title preps. consist of **dyes** dispersed in a hydrophilic
 soln. of polysiloxane-contg. anionic resins at the ratio of 1/30-1/1.
 Thus, **acrylic acid-methacrylic acid-Bu**
acrylate-lauryl methacrylate-polysiloxane FM
 0721 copolymer in soln. (P-1) and a soln. (M-1) contg. P-1 70, C black
 10, and EtOH 20 parts were prep'd. A **hair dye** compn.
 consisted of M-1 10, P-1 40, and EtOH 50 parts. The **hair**
dye showed good water-resistance and yet was readily washed off.
 TI Hair preparations for temporary hair **dyeing**
 AB The title preps. consist of **dyes** dispersed in a hydrophilic
 soln. of polysiloxane-contg. anionic resins at the ratio of 1/30-1/1.
 Thus, **acrylic acid-methacrylic acid-Bu**
acrylate-lauryl methacrylate-polysiloxane FM
 0721 copolymer in soln. (P-1) and a soln. (M-1) contg. P-1 70, C black
 10, and EtOH 20 parts were prep'd. A **hair dye** compn.
 consisted of M-1 10, P-1 40, and EtOH 50 parts. The **hair**
dye showed good water-resistance and yet was readily washed off.
 ST acrylic siloxane copolymer **hair dye**
 IT Carbon black, biological studies
 RL: BIOL (Biological study)
 (**hair dye** compns. contg. polysiloxane-contg.
 anionic resins and, for temporary **hair dyeing**)
 IT Siloxanes and Silicones, biological studies
 RL: PREP (Preparation)
 (**acrylic**, **hair** preps. contg. **dyes** and, for
 temporary **dyeing**)
 IT Hair preparations
 (**dyes**, polysiloxane-contg. anionic resins in, for temporary
hair dyeing)
 IT 7429-90-5, Aluminum, biological studies 13463-67-7, Titanium oxide,
 biological studies 99331-77-8, Coloron Red-Gold 138861-13-9,
 Timiron MP 115
 RL: BIOL (Biological study)
 (**hair dye** compns. contg. polysiloxane-contg.
 anionic resins and, for temporary **hair dyeing**)
 IT 79-10-7D, 2-Propenoic acid, copolymers with siloxanes and vinyl
 group-contg. carboxylate 79-41-4D, copolymers with siloxanes and vinyl

group-contg. carboxylate 88-12-0D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 97-65-4D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 97-86-9D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 101-43-9D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 140-88-5D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 141-32-2D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 142-90-5D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 688-84-6D, copolymers with siloxanes and vinyl
group-contg. carboxylate 3724-65-0D, 2-Butenoic acid, copolymers with
siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate 13402-02-3D, copolymers
with siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate 32360-05-7D,
copolymers with siloxanes and vinyl group-contg. carboxylate

138720-72-6

RL: BIOL (Biological study)

(hair prepns. contg. **dyes** and, for temporary

⑬Int. Cl.
A 61 K 7/13識別記号
7038-4C

⑭公開 平成3年(1991)9月27日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮発明の名称 毛髪用一時着色料組成物

⑯特 願 平2-13958

⑰出 願 平2(1990)1月24日

⑱発明者 奈良崎 幹二 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲発明者 川口 重興 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑳発明者 松本 善男 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

㉑出願人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明細書

1. 組合せたる各単体(1)～(3)以外の重合性不飽和單体(4)0～20重量% (ただし、重量%は、(1)+(2)+(3)+(4)基準である)を共重合させてなる平均分子量5,000～

1,000,000のアニオン性樹脂を塩基性物質で部分中和若しくは完全中和して得られるものである。請求項1に記載の毛髪用一時着色料組成物。

1. 発明の名称
毛髪用一時着色料組成物

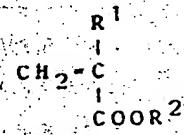
2. 特許請求の範囲

1. (A) ポリシロキサン基を有するアニオン性樹脂の親水性溶液中溶液に(B) 領料を分散させてなる、毛髪用一時着色料組成物。

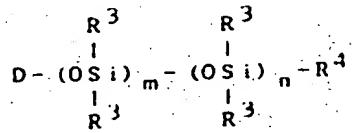
2. (A) ポリシロキサン基を有するアニオン性樹脂と(B) 領料との重量比が、(A)/(B)=3.0/1～1/1である、請求項1に記載の毛髪用一時着色料組成物。

3. (A) ポリシロキサン基を有するアニオン性樹脂が、(a)カルボキシル基を有する重合性不飽和單体(1)5～40重量%、(b)下記の一般式(I)を有する重合性不飽和單体(2)20～94.9重量%、(c)下記の一般式(II)を有する重合性不飽和單体(3)0.1～3.0重量%、および(4)上記重合性不

一般式(I)



一般式(II)



上記式中、R¹～R⁴、D、m、およびnは、それぞれ式間ににおいて独立に下記の意味を持つ。

R¹ - 水素原子、またはメチル基

R² - 岩本款1～24のアルキル基、またはアルケニル基

R³ - それぞれ、水素原子、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪族基、またはポリシロキサン基

R⁴ - 水素原子、フェニル基、炭素数1～10のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、末端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪族基、またはポリシロキサン基、あるいはビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基からなる群から選ばれたラジカル重合性を有する不飽和基

D - ビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基、アクリロイルオキシ基、およびメタクリロイルオキシ基からなる群から選ばれたラジカル重合性を有する不飽和基

m = 4～150の整数

n = 0～150の整数

(但し、mとnとの和は150以内である)

2. 発明の詳細な説明

(発明の背景)

<産業上の利用分野>

本発明は、顔料を着色料とし、ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂を囲着剤として使用する、耐摩耗性に優れ、光沢およびなめらかな感触を与える毛髪用一時着色料組成物に関する。

<従来の技術>

従来、顔料を着色料として毛髪を一時染毛する場合、顔料を樹脂の溶液に分散させたものを毛髪に塗布して乾燥させることにより、顔料を樹脂で

(発明の概要)

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、前記問題を解決し、耐摩耗性に優れ、さらに光沢およびなめらかな感触を与える毛髪用一時着色料組成物を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

顔料を囲着する樹脂としてポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂を用いることにより、従来問題であった耐摩耗性、および感触等の問題が解決されることが判った。

すなわち、本発明による毛髪用一時着色料組成物は、(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂の親水性溶液中溶液に(B) 顔料を分散させてなるものである。

(発明の具体的な説明)

<(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂>

本発明におけるアニオン性樹脂は、ポリシロキサン基を有する樹脂であれば、そして所々の親水性樹脂に実質的に可溶であれば、任意のものであ

因着させて一時染毛する手法がとられている。

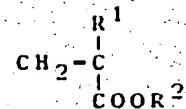
この場合に使用される樹脂としては、(1)アクリル酸等のアニオン性の重合性不飽和單量体とアクリル酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステルとの共重合体の中和物となるアニオン性樹脂(特開昭6.3-218613号公報、特開昭6.3-218614号公報)、または(2)三級アミン含有メタクリレートのモノクロロ酢酸アミン塩性物とアクリル酸および/またはメタクリル酸のアルキルエステルとの共重合体よりなる两性イオン樹脂(特開昭5.4-67039号公報、特開昭6.0-36571号公報)が一般的である。

しかし、これらの樹脂を因着剤として使用した毛髪用一時着色料組成物は、耐摩耗性が十分でないため、頭や布等で強くこすられた場合、顔料が移行して服や布等を汚すという問題があった。

また毛髪に塗布した場合、長用する樹脂により毛髪同士が因着して、毛髪がごわついたり、毛髪に違和感を与えていたりして、感触を悪化させるという問題もあった。

りうる。好ましい具体例は、(a) カルボキシル基を有する重合性不飽和単量体 (1) 5~40 重量%、(b) 下記の一般式 (1) を有する重合性不飽和単量体 (2) 20~94.9 重量%、(c) 下記の一般式 (2) を有する四合性不飽和単量体 (3) 0.1~30 重量%、および (c) 上記重合性不飽和単量体 (1) ~ (3) 以外の重合性不飽和単量体 (4) 0~20 重量% (ただし、重量%は、(1) + (2) + (3) + (4) 基當) を親水溶媒中で共重合させてなる平均分子量 5,000~1,000,000 のアニオン性樹脂を塩基性物質で部分中和若しくは完全中和して得られるものである。これらの重合性不飽和単量体は、それぞれ各群内で併用することができる。

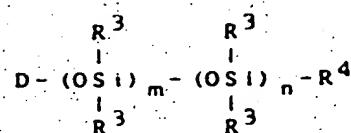
一般式 (1)



レン基 (ポリオキジアルキレン基の好ましい具体例は、上記の通り)、ポリアルキレンポリアミン基 (好ましくは、ポリエチレンポリアミン、ポリブロピレンポリアミン、またはポリ (エチレン/ブロピレン) ポリアミン基。重合度は、1~100 程度)、脂肪族基 (好ましくは、炭素数 1~12 のもの)、またはポリシロキサン基 (好ましくはジアルキル (既報アルキル) ポリシロキサン基、またはアルキル (既報アルキル) フェニルポリシロキサン基)

R^3 - 水素原子、フェニル基、炭素数 1~10 のアルキル基、ポリオキシアルキレン基、未端がエーテルまたはエステル置換されたポリオキシアルキレン基、ポリアルキレンポリアミン基、脂肪族基、またはポリシロキサン基 (以上、いずれも好ましい具体例は、 R^3 について前記した通り)、あるいはビニル基、ビニルアルキレン基

一般式 (2)



上記式中、 R^1 ~ R^4 、D、m、およびnは、それぞれ各式間ににおいて独立に下記の意味を持つ。

R^1 - 水素原子、またはメチル基

R^2 - 炭素数 1~24 のアルキル基、またはアルケニル基

R^3 - それぞれ、水素原子、フェニル基、炭素数 1~10 のアルキル基、ポリオキシアルキレン基 (好ましくは、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、またはポリオキシ (エチレン/ブロピレン) 基。

重合度は 1~100 程度)、未端がエーテルまたはエステル置換 (好ましくは、炭素数 1~10 のアルキル基またはアリール基による) されたポリオキシアルキ

(アルキレン基の好ましい具体例は、炭素数 1~10 程度のもの)、ビニルヒドロキシアルキレン基 (アルキレン基の好ましい具体例は、上記の通り)、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基であるラジカル重合性を有する不飽和基

D - ビニル基、ビニルアルキレン基、ビニルヒドロキシアルキレン基 (以上、いずれも好ましい具体例は、 R^4 について前記した通り)、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基であるラジカル重合性を有する不飽和基

$m = 4~150$ の整数

$n = 0~150$ の整数

(但し、 m と n の和は 150 以内、好ましくは 120 以内、である)

1) 重合性不饱和单體

重合性不饱和单體(1)は、カルボキシル基を含有する重合性不饱和单體である。单體(1)の具体例を挙げれば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イクチコン酸、マル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、多缩合酸無水物(例えば、無水フタル酸、無水酢酸等)とヒドロキシル基含有不饱和单體(例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等)とのバーフェステル等、および上記カルボキシル基を有する重合性不饱和单體の塩がある(ここで、「(メタ)アクリル酸」および「(メタ)アクリレート」は、それぞれアクリル酸およびメタクリル酸などびにアクリレートおよびメタクリレートのいずれをも意味するものとする)。

カルボキシル基を有する不饱和单體は必要に応じ、中性体及酸で、部分中和または完全中和して使用することもできる。

重合性不饱和单體(1)の使用量は、全单體

体に対して5~40重量%、打ましくは1.5~3.5重量%である。5重量%未満では、得られる共重合体は水に難溶となり、空氣乾燥後の一時性色料組成物の成形性が困難になる。また40重量%を越えると、空氣乾燥後の一時性色料組成物の耐水性が不十分となる。

重合性不饱和单體(2)は、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルである。式中、置換基はそれぞれ前記した意味を持つが、R¹はメチル基、R²は炭素数1~18のアルキル基であることが一般に好ましい。

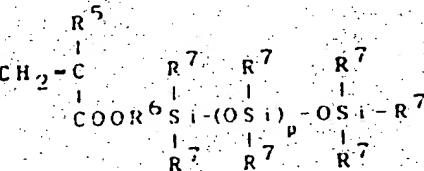
重合性不饱和单體(2)の具体例を挙げれば、たとえば、メチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラクリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、オレイル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等がある。

重合性不饱和单體(2)の使用量は、全单體体に対して20~94.9重量%、打ましくは25~85重量%である。20重量%未満では、空氣乾燥後の一時性色料組成物の耐水性が不十分となり、耐摩耗性も十分ではなくなる。また、94.9重量%を越えると、得られる共重合体は水に難溶となり、空氣乾燥後の一時性色料組成物の成形性が困難になる。

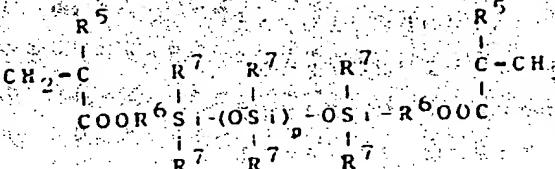
重合性不饱和单體(3)は、前記一般式(II)で示される、分子中に少なくとも一つのラシカル含有する重合性不饱和单體とポリシロキサン基を持つ单體である。

重合性不饱和单體(3)の具体例を挙げれば、たとえば、下記一般式(IV)~(VI)で示される不饱和单體がある。

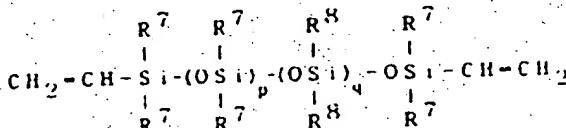
一般式(IV)



一般式(V)



一般式(VI)



式中、R⁵～R⁸およびp、qは、それぞれ式において独立に下記の意味を持つ。

R⁵—それぞれ水素原子、またはメチル基

R⁶—それぞれ炭素数1～4のアルキレン基

R⁷—それぞれ炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基

R⁸—それぞれ炭素数1～10のアルキル基、またはフェニル基

p—1以上の整数

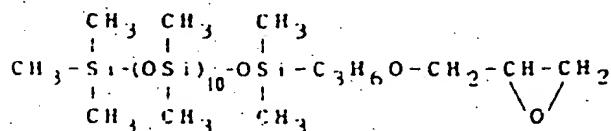
q—1以上の整数

(但し、pとqとの和は15.0以内、軽ましくは12.0以下である)

一般式(IV)で示される不飽和單體は市販品(チップ(株)製)として入手でき、例えば商品名FM0711(前記一般式(III)において、p=1.0、R⁵—メチル基、R⁶—プロピレン基、R⁷—メチル基。後記の製造例においてポリシロキサンFM0711と記す)、FM0721(前記一般式(III)において、p=6.0、R⁵—メチル基、R⁶—プロピレン基、R⁷—メチル基。

体の形で共重合に供することもできるが、また別法として前體の形で共重合させ、次にポリシロキサン基を付加することもできる。具體的には、たとえば、(メタ)アクリル酸の形で共重合に供し、次に末端エポキシ基ポリシロキサン(例えば、下記構造式(VI)で示される化合物)と反応させることによりポリシロキサン基を導入することができる。また、(メタ)アクリロイルオキシアルキレンジアルキルクロロゲランの形で共重合に供し、次に末端シラノールポリシロキサンまたは末端アミノ性ポリシロキサンを加えて反応させることにより、ポリシロキサン基を導入することもできる。

構造式(VI)



後記の製造例においてポリシロキサンFM0721と記す)、FM0725(前記一般式(IV)において、p=1.30、R⁵—メチル基、R⁶—プロピレン基、R⁷—メチル基。後記の製造例においてポリシロキサンFM0725と記す)等が、この単體に相当する。

一般式(V)で示される単體は、例えば固本端シラノールポリシロキサンと(メタ)アクリロイルオキシアルキレン(炭素数1～4)ジ(アルキル(炭素数1～4)またはフェニル)ハロシランとの反応により容易に得ることができる。

一般式(V)で示される単體は市販品(チップ(株)製)として入手でき、例えば商品名FP2231(前記一般式(V)において、p=3.0、q=5、R⁷—メチル基、R⁸—フェニル基。後記の製造例においてポリシロキサンFP2231と記す)、FP2241、FP2242等が、この単體に相当する。

上記一般式(IV)～(V)で示されるポリシロキサン基を含む不飽和単體は、上述の単體

重合性不飽和単體(3)の使用量は、全単體に対して0.1～3.0重量%、軽ましくは0.5～2.5重量%である。0.1重量%未満では、塗布乾燥後の一時着色料組成物の耐候性が十分ではない。3.0重量%を超えると、逆に耐候性が低下し、さらにべたつき感が発生して塗布乾燥後の毛髪の感触の悪化をもたらす。

前記一般式(II)において、その単體が単位でpとqとの和が8.0以上であると、その単體は共重合性が低下していくので、R⁴がビニル基、アクリロイルオキシ基、またはメタクリロイルオキシ基である二官能性単體を、単官能性単體と併用使用することが有効となる。

樹脂の感触および塗合性を変化させるため、および毛髪に対する親和性を向上させるために、前記重合性不飽和単體(1)～(3)以外の重合性不飽和単體(4)をさらに共重合体の一成分とすることができる。

重合性不飽和単體(4)の具体例を挙げれば、(イ) ノニオン性(メタ)アクリル系樹脂体、た

とえばヒドロキシプロピル(メク)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メク)アクリレート、(メク)アクリルアミド、グリセトニアクリルアミド等、(ロ)三級アミン含有(メク)アクリレート類、たとえばジメチルアミノエチル(メク)アクリレート類、(ハ)カチオン性(メク)アクリレート類、たとえばジメチルアミノエチル(メク)アクリレート等の三級アミン含有(メク)アクリレート類とジメチル酸鈉、モノクロロ酢酸等のカチオン化剤との反応によるもの等、(ニ)ビニルエーテル類、たとえばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等、(ホ)芳香族系重合性不飽和單體、たとえばメチレン、クロルスチレン、ビニルトルエン等、(ヘ)重合性ビニル單體、たとえば、ビニルビロリドン、酢酸ビニル等、がある。

重合性不飽和單體(4)の使用量は、全單體に対して0~20重量%である。

2) 共重合体の形成

重合性不飽和單體体(以下、單體と略す)の

合体の組成が所定値となるように共重合性ないし重合率を考慮して決めればよい。重合率100%の場合は單體仕込組成は共重合体組成と同じであることはいうまでもない。

共重合体ポリマーの分子量は、重合温度、重合開始剤の種類および量、添加方法、溶媒使用量、過剰移動剤等の重合条件を適宜選択することにより任意のレベルとすることができます。一般に得られる共重合体ポリマーの分子量は、5,000~10,000,000の範囲であることが特徴といふ。

得られた共重合体を塩基性化合物で中和することにより、本発明に好ましく用いられるアニオン性樹脂を得る。

得られた共重合体ポリマー中のカルボキシル基を部分若しくは完全中和する塩基性化合物としては、例えばアンモニア、揮発性アミン、たとえばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブロピルアミン、n-ブチルアミン、

共重合は、塊状重合法、溶液重合法、懸滴重合法、乳化重合法等の公知のラジカル重合法により実施できる。

好ましい重合法は溶液重合法であり、各單體を所定に溶解し、重合開始剤を添加し、窒素気流下に加熱攪拌することからなる方法によって行なう。

溶媒は水、およびメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、およびブチルセロソルブ等のアルコール類が好ましく、またこれら溶媒は混合使用してもよい。重合開始剤は過酸化ベンツイル、過酸化ラクロイル等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が好ましい。

單體はその全種類および全量を重合当初から存在させるのが普通であるが、單體の種類および(または)量に関して分別添加を行なうこと也可以。溶媒使用量は、生成共重合体溶液のポリマー濃度が1.0~6.0重量%となるようなものであることが好ましい。單體の仕込量は生成共重

アリルアミン、エチレングリアミン、モルホリン、またはビリジン等、あるいは水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、モノ-,ジ-,若しくはトリエクノールアミン、モノ-,ジ-,若しくはトリイソプロパノールアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルアロパンジオール、またはリシン等があり、それぞれ一種または二種以上を選択して用いることができる。また、共重合体ポリマー溶液の溶解を除むれば、共重合体ポリマーを固体として取り出すことしても、得られた固体ポリマーを任意の溶媒で希釈することにより共重合体ポリマー溶液を得て使用することもできる。また、得られる共重合体ポリマーおよびその溶液は2種以上を配合使用してもよい。

< (B) 領料 >

本発明における顎料は、毛髮着色用として使用可能なものがいずれも対象となる。具体例をあげれば、(イ)無機顎料、たとえばガーボンブラック、グンジョウ、焼化チタン、酸化亜鉛、水酸化

クロム、カオリン、フルク、無水甘草、桂皮マグネシウム、珪酸アルミニウム、青村チクシ等。

(ロ) 化粧品および医薬品用の法定色名、たとえば赤色204号、赤色404号、黄色205号、黄色404号等、(ハ) アルミ箔、またはこのアルミ箔を着色および/またはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆したものを細かく切断したもの、(ニ) 光輝性フィルム、たとえばポリエスチルフィルム、ポリプロピレンフィルム等の樹脂フィルムにアルミニウム蒸着したもの、またはこれを着色および/またはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆したものを細かく切断したもの等、等がある。

(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂と(B) 駆けとの重量比は、

(A) や(B) - 30/1~1/1の比とすることが好ましい。(A) 成分の相対量が30/1を越えると、毛髪を一時着色するに不十分となり、さらに毛髪がごわついたり、毛髪には粗感を与えて感覚を悪化させるという問題を生じる。

<使用形態>

本発明の毛髪用一時着色料組成物の使用形態としては、本発明組成物を刷毛などで毛髪に塗布して使用する毛髪用一時着色料の形態でなってはじめて、また適当なガスを用いて毛髪に噴射して塗布するスプレー石しくは泡状エアゾールや一時着色料の形態であってもよい。

本発明の毛髪用一時着色料組成物を使用する場合には、(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂、(B) 駆け、および耐水性溶媒を、下記マスクーターバッテとして高濃度で準備しておいて、使用形態で耐水性溶媒で稀釈してリップチ形態で使用するか、または使用形態の配合比に直接配合して使用に供しても良い。いずれの場合も、これらの配合は通常の操作によるか、必要に応じて、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル、ディスパーム等で粉碎混合してもよい。

また、上記3成分にプロパン、ブタン等の石油系液化ガス、ジメチルエーテル、フライオン系液化

(A) 成分の相対量が1/1本當では、耐摩耗性が不十分となる。

<耐水性溶媒>

本発明における耐水性溶媒は、常温での水に対する溶解度が、10g/100g水以上であるものが一概に対象となる。具体的をあげれば、例えば水、およびアルコール類、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、およびブチルセロソルブ等、がある。これらの溶媒は、混合使用してもよい。

耐水性溶媒の使用量は、使用形態(詳細は後記)において(A) ポリシロキサン基を含有するアニオン性樹脂、および(B) 駆けの合計量の濃度が、使用形態中1~30重量%となるような量であることが好ましい。

なお、本発明でいう「耐水性溶媒」は、ポリシロキサン基を有するアニオン性樹脂が所定濃度に溶解しうるのであれば、少量の他の溶媒、特に水、が溶存していてもよい。

ガス等の照射剤を加えてスプレーまたは泡状エアゾール形態として使用することもできる。

なお、本発明の(A) 成分がカルボキシル基を有する樹脂であって、これをアンモニアまたは仲発性アミンで中和したものである場合には、上記のように本発明組成物を毛髪に施して乾燥すると、より良好な耐水性および耐摩耗性を行する效果が得られる。この被膜は、界面活性剤を含む洗浄剤を用いれば容易に洗浄することができる。

本発明の毛髪用一時着色料組成物は、必要に応じてラソリン、ラソリン調導体、グリセリン、グリセリン調導体、イソプロピルミリステート、オレイルアルコール、ジブチルクレート、パントニルアルコール等の軟化潤滑剤、香料、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の公知の添加剤、およびポリビニルビロドン、ベクイン型アクリルポリマー等の公知のポリマーを併用使用してもよい。

本発明の毛髪用一時着色料組成物は、毛髪以外のガラス、衣類、家具等の装飾用として使用することも可能である。

(実験例)

下記の製造例および実施例は、本発明をさらに具体的に説明するためのものである。本発明は、これらによって限定されるものではない。なお、製造例中および実施例中の部および%は重量基準であるとしたものである。

<樹脂(A) 製造例1>

粗液浴却器、熱ドロート、温度計、空気流換用ガラス管、および操作装置を取り付けた五つ口フラスコにアクリル酸：5部、メタクリル酸：7部、イクコン酸：5部、ノルマルプチルアクリレート：30部、ラウリルメタクリレート：5.2部、ポリシロキサンFM0721：1部、および無水エタノール：10.0部を入れ、アソビスイソブチロニトリル：0.6部を加えて、空気気流下80°Cで還流加熱して、8時間重合を行なう。

次に、該部量の9.5%に相当するアミノメチルプロバノールを、50%エタノール浴液で、熱ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

<樹脂(A) 製造例2>

樹脂(A) 製造例1と同様の五つ口フラスコにアクリル酸：1.5部、メタクリル酸：1.0部、ノルマルプチルメタクリレート：30部、バルミチルアクリレート：2.5部、ポリシロキサンFP-2231：1部、ポリシロキサンFM0711：1.9部、アミノメチルプロバノール：8.6.7部および無水エタノール：10.9部を入れ、アソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A) 製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、アミノメチルプロバノール：10.12部を50%エタノール浴液で熱ドロートを用いフラスコに滴下し、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30%のポリマー浴液「P-1」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は150,000であった。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30%のポリマー浴液「P-1」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は100,000であった。

<樹脂(A) 製造例2>

樹脂(A) 製造例1と同様の五つ口フラスコにメタクリル酸：20部、イクコン酸：1.0部、メチルメタクリレート：2.5部、2-エチルヘキシルアクリレート：20部、ステアリルメタクリレート：20部、ポリシロキサンFM0711：5部、およびエタノール：15.0部を入れ、アソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A) 製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、該部量の10.0%に相当するアンモニアを、50%エタノール浴液で熱ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30%のポリマー浴液「P-2」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は50,000であった。

<樹脂(A) 製造例4>

樹脂(A) 製造例1と同様の五つ口フラスコにメタクリル酸：1.0部、クロトシ酸：1.0部、エチルアクリレート：1.2部、イソブチルメタクリレート：4.0部、ステアリルメタクリレート：1.5部、N-ビニルビロリドン：1.0部、ポリシロキサンFM0725：3部、およびエタノール：10.0部を入れ、アソビスイソブチロニトリル：0.6部を加えて、空気気流下80°Cで還流加熱して、8時間重合を行なう。

次に、該部量の6.0%に相当するアンモニアおよび該部量の4.0%に相当するアミノメチルプロバノールを、各々50%エタノール浴液で、熱ドロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量30%のポリマー浴液「P-4」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は100,000であった。

<樹脂(A)製造例5>

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにアクリル酸: 10g、メタクリル酸: 1.5g、エチルメタクリレート: 23g、シクロヘキシルメタクリレート: 1.5g、ラクリルメタクリレート: 3.0g、ポリシロキサンFM0721: 7g、および無水エタノール: 6.7gを入れ、ベンゾイルペーバーオキサイドを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、該等量の6.5%に相当するトリイソプロピノールアミンを、50%エタノール溶液で、滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量3.0%のポリマー溶液「P-5」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は350,000であった。

<樹脂(A)製造例6>

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにアクリル酸: 1.0g、メタクリル酸: 1.5g、メ

ビスピスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、該等量の1.00%に相当するアミノメチルプロパンオールを、50%エタノール溶液で、滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量3.0%のポリマー溶液「P-7」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は1,300,000であった。

<樹脂(A)製造例8>

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにアクリル酸: 2.5g、メタクリル酸: 2.5g、ノルマルブチルメタクリレート: 1.5g、2-エチルヘキシルアクリレート: 1.0g、ラクリルメタクリレート: 2.0g、ポリシロキサンFM0721: 5g、および無水エタノール: 6.7gを入れ、アスピスピスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

チルメタクリレート: 1.5g、イソブチルメタクリレート: 3.0g、ステアリルメタクリレート: 3.0g、および無水エタノール: 100gを入れ、アソビスピスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次に、該等量の6.5%に相当するアミノメチルプロパンオールを、50%エタノール溶液で、滴下ロートを用いてフラスコに滴下して、中和反応を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量3.0%のポリマー溶液「P-6」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は1,000,000であった。

<樹脂(A)製造例7>

樹脂(A)製造例1と同様の五つ口フラスコにメタクリル酸: 5g、イクコン酸: 5g、ノルマルブチルメタクリレート: 3.0g、2-エチルヘキシルアクリレート: 2.5g、ラクリルメタクリレート: 3.0g、ポリシロキサンFM0721: 5g、および無水エタノール: 6.7gを入れ、ア

スピスピスイソブチロニトリルを重合開始剤として樹脂(A)製造例1と同様に共重合を行なう。

次いで、エタノール含量を調整して、ポリマー含量3.0%のポリマー溶液「P-8」を得た。なお、得られたポリマーの中和前の平均分子量は1,200,000であった。

<実施例1>

表1記載の配合割合である、ポリマー溶液「P-1」: 70g、カーボンブリック: 1.0g、エタノール: 20gをボールミルに入れ、1.2時間処理して、マスターbatch「M-1」を得た。

次に、表2記載の配合割合である、マスターbatch「M-1」: 10g、ポリマー溶液「P-1」: 4.0g、エタノール: 5.0gを均一に混合して、壁布型一時着色料を作成した。

この着色料の耐水性、耐久性、耐摩耗性、塗装を評価するとき（それぞれの評価方法は後記）、表2に示すように良好な評価結果を示した。

<実施例2>

表2記載の配合割合で、マスター・バッチ「M-1」：3部、ポリマー溶液「P-1」：6部、エクノール：3.1部、Gas-1（組成は後記）：6.0部をスプレー瓶に充填混合して、スプレー型一時着色料を作成した。

この着色料を評価するとき、表2に示すように良好な評価結果を示した。

<実施例3>

表1記載の配合割合である、ポリマー溶液「P-2」：7.0部、カーボンブラック：1.0部、エタノール：2.0部をボールミルに入れ、1.2時間処理して、マスター・バッチ「M-2」を得た。

次に、表2記載の配合割合である、マスター・バッチ「M-2」：1.0部、ポリマー溶液「P-2」：5部、エクノール：2.5部、純水：5.0部、Gas-1：1.0部、をスプレー瓶に充填混合して、液状エアゾール型一時着色料を作成した。この着色料を評価するとき、表2に示すように良好な評価結果を示した。

Gas-3：トリクロロフルオロメタン／ジクロロジフルオロメタン
-20/80

<評価方法>

なお、実施例および比較例の一時着色料の評価は、次の方法に基づいて行なったものである。

耐水性

空布型一時着色料の場合は、着色料をガラス板上に6.5ml/1バーコークで空布し、スプレー型一時着色料の場合は、着色料を約1.5mlの距離より約3秒間ガラス板上にスプレー空布し、液状エアゾール型一時着色料の場合は、着色料をガラス板上に取り6.5ml/1バーコークで空布し、ヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させた後、23℃/60%相対湿度（RH）の恒温恒湿室内に一昼夜放置した。

次に、同じ恒温恒湿室内でガラス板上に23℃の水を滴し、5分後に指で軽くこすり、フィルムの溶解有無を評価した。

<実施例4～14および比較例1～9>

表1記載の配合割合とする以外は、実施例1と同様に操作を行なってマスター・バッチ「M-3」～「M-8」（ポリマー溶液と顔料と溶媒の配合量は、実施例1に記載した配合量と同じ）を作成し、表2記載の配合割合で実施例1、実施例2、または実施例3と同様の操作で、空布型一時着色料、スプレー型一時着色料、または液状エアゾール型一時着色料を作成した。この一時着色料を評価するとき、表2に示す評価結果を示した。

<実施例15～25および比較例10～14>

表3記載の配合割合で均一に混合し、空布型、スプレー型、または液状エアゾール型の一時着色料を作成した。この一時着色料を評価するとき、表3に示す評価結果を示した。

<使用Gasの組成（重量比）>

Gas-1：プロパン／ノルマルブタン／イソブタン／ジメチルエーテル
-18/38/14/30
Gas-2：プロパン／イソブタン
-20/80

○：フィルム溶解せず

×：フィルム溶解開始、または完全溶解
△：溶解性

ポリオキシエチレン（付加モル数約3モル）ラクリルエーテル硫酸ナトリウムの有効成分2%水溶液を用意した。次に、この水溶液を4.0mlに保ち、耐水性評価と同様に作成したガラス板を約1.0分間浸漬後、指で軽くこすり、フィルムの溶解有無を評価した。

○：フィルム溶解開始、または完全溶解
×：フィルム溶解せず

耐溶剤性

空布型一時着色料の場合は、重錫1g、長さ20cmの毛糸に空布型一時着色料を網目で空布し、次にヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一昼夜放置して試験片とする。

スプレー型一時着色料の場合は、重錫1g、長さ20cmの毛糸を30rpmで回転させながら、1.5mlの距離より約5秒間スプレー型一時着色料

をスプレーし、毛髪全体を指でならし、次にヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一晩夜放置して試験片とする。

なだれエアゾール型一時着色剤の場合には、重量1g、長さ20cmの毛束になだれエアゾール型一時着色剤を指で塗布し、次にヘアードライヤーを使用して約1分間乾燥させ、23℃/60%RHの恒温恒湿室内に一晩夜放置して試験片とする。

次に、この試験片に木綿の布をこすりつけ、布に付着した顔料の量を目視により判断した。

○: 乾着なし、またはほとんどなし

×: 乾着有り

感覚

耐摩耗性評価と同時に作成した試験片を指を使って、感触を評価した。

○: ごわつき感が少なく、なめらかな感触である

×: ごわつき感があり、なめらかな感触に欠ける

<表 1>

マスター バッチ No	ポリマー溶液	顔 料	溶 媒
M-1	P-1	カーボン ブラック	エタノール
M-2	P-2	カーボン ブラック	エタノール
M-3	P-3	Titania Starburst® NP-115	イソブチ ル
M-4	P-4	黄色 205号	エタノール
M-5	P-5	赤色 204号	エタノール
M-6	P-6	カーボン ブラック	エタノール
M-7	P-7	カーボン ブラック	エタノール
M-8	P-8	カーボン ブラック	エタノール

①) 微細磨料の表面に二酸化チタン薄膜をコーティングしたもの(メルク社品)

<表 2>

マスター バッチ No	配 合 成 分						評 価 結果			
	種 類 量(㌘)	種 類 量(㌘)	種 類 量(㌘)	種 類 量(㌘)	種 類 量(㌘)	種 類 量(㌘)	耐水性	洗浄性	耐 摩 耗 性	感 触
実験例-1	M-1 10	P-1 40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
実験例-2	M-1 3	P-1 6	エタノール	31	Gas-1 60	○	○	○	○	○
実験例-3	M-2 10	P-2 5	111-6/88	25/50	Gas-1 10	○	○	○	○	○
実験例-4	M-2 10	P-2 40	エタノール	50	-	○	○	○	○	○
実験例-5	M-2 5	P-2 45	エタノール	50	-	○	○	○	○	○
実験例-6	M-3 10	P-2 40	111-6/88	50	-	○	○	○	○	○
実験例-7	M-3 10	-	エタノール	90	-	○	○	○	○	○
実験例-8	M-3 15	-	エタノール	85	-	○	○	○	○	○
実験例-9	M-4 10	P-5 40	エタノール	50	-	○	○	○	○	○
実験例-10	M-1 3	P-4 10	エタノール	32	Gas-2 55	○	○	○	○	○
実験例-11	M-5 5	P-3 5	エタノール	40	Gas-3 50	○	○	○	○	○
実験例-12	M-2 8	P-2 8	111-6/88	24/50	Gas-1 10	○	○	○	○	○
実験例-13	M-2 10	P-4 5	111-6/88	25/50	Gas-3 10	○	○	○	○	○
実験例-14	M-4 10	P-4 5	111-6/88	25/50	Gas-2 10	○	○	○	○	○
比較例-1	M-6 10	P-6 40	エタノール	50	-	-	○	○	×	○
比較例-2	M-7 10	P-7 40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
比較例-3	M-8 10	P-8 40	エタノール	50	-	-	○	○	○	○
比較例-4	M-6 3	P-6 6	エタノール	31	Gas-1 60	○	○	○	×	○
比較例-5	M-7 3	P-7 6	エタノール	41	Gas-3 50	○	×	○	○	○
比較例-6	M-8 10	P-8 5	111-6/88	25/50	Gas-2 10	×	○	○	○	○
比較例-7	M-8 10	P-6 3	111-6/88	25/52	Gas-3 10	×	○	○	○	○
比較例-8	M-1 5	P-1 65	エタノール	30	-	○	○	○	○	×
比較例-9	M-7 5	P-7 65	エタノール	30	-	-	○	○	○	○

試験番号	配合組成								評価結果					
	種類		ポリマー組成		二酸化チタン		相転移		耐候性		耐水性	反応性	耐寒性	吸水性
	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)	量(%)				
実験例-15	Titanron MP-115 ⁽¹⁾	1	P-1	10	エタノール	8.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-16	Colorrons Red-Gold ⁽¹⁾	1	P-2	50	(1764-1)	4.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-17	焼成チタン	0.5	P-3	45	エタノール	54.5	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-18	アルミニウム	1	P-4	50	エタノール	4.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-19	光沢フィルム ⁽²⁾	1	P-3	50	エタノール	4.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-20	カーボンブラック	1	P-5	50	エタノール	4.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-21	Colorrons Red-Gold ^{(3)-E}	6.5/9.5	P-1	50	エタノール	4.9	-	-	○	○	○	○	○	
実験例-22	アルミニウム	0.4	P-3	15	エタノール	24.6	Gas-1	6.0	○	○	○	○	○	
実験例-23	Titanron MP-115	0.4	P-5	15	エタノール	34.6	Gas-3	5.0	○	○	○	○	○	
実験例-24	光沢フィルム ⁽¹⁾	1	P-2	1.0	(1764-1)見8	25/52	Gas-1	1.2	○	○	○	○	○	
実験例-25	Titanron MP-115	0.5	P-4	15	(1764-1)見8	23.5/50	Gas-2	1.1	○	○	○	○	○	
比較例-10	Titanron MP-115	10	P-1	30	エタノール	6.0	-	-	○	○	×	○	○	
比較例-11	Titanron MP-115	1	P-6	50	エタノール	4.9	-	-	○	○	×	○	○	
比較例-12	Titanron MP-115	1	P-7	50	エタノール	4.9	-	-	○	×	○	○	○	
比較例-13	Titanron MP-115	0.4	P-7	1.5	エタノール	24.6	Gas-1	6.0	○	×	○	○	○	
比較例-14	Titanron MP-115	0.5	P-8	15	(1764-1)見8	23.5/50	Gas-2	1.1	×	○	○	○	○	

(1) 銅四塩化物の表面に二酸化チタン分散をコーティングしたもの(メルク社品)

(2) ポリエチレンフィルムにアルミニウム風呂茶、クリアーカラーを接着したもの(200メッシュバス品)